

⑤ Int. Cl.  
C 08 g 23/18

⑥ 日本分類  
26(5) H 41  
26(5) H 011

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭49-26318

# 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)7月8日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑩ 2, 6-置換フェノールの重合方法

⑪ 特 願 昭45-44814

⑫ 出 願 昭45(1970)5月27日

⑬ 発 明 者 中西教男

神奈川県三浦郡葉山町堀の内  
631

同 伊沢慎一

東京都葛飾区東金町1の36

同 外山邦雄

横浜市港南区日野町5435

同 原田和彦

川崎市新作1の9

同 菅原義昭

横浜市港南区大久保町526の7

⑭ 出 願 人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1の12の  
1

⑮ 代 理 人 弁理士 川瀬良治

## 図面の簡単な説明

図面は、媒体組成と得られる重合体の粘度との関係を示すグラフである。

## 発明の詳細な説明

本発明は、2, 6-置換フェノール類の重合方法に関するものである。更に詳しくは、媒体中において、2, 6-置換フェノール類を触媒の存在下酸素ガスを含む気体を用いて酸化重合せしめてポリフェニレンエーテルを製造するに際し、媒体として、2, 6-置換フェノール類は溶解するが、酸化重合で得られるポリフェニレンエーテルは溶解しない様な単一物質或いは二種またはそれ以上の混合物より成る液体を用いることを特徴とする2, 6-置換フェノール類の重合方法に関する。

従来より、有機溶剤中、触媒の存在下に、酸化剤として酸素を用いてフェノール類を酸化重合せしめポリフェニレンエーテルを製造する方法に関

しては、特公昭36-18692、特公昭39-29337、特公昭41-4718、特公42-3195など多数の公開刊行物によつて公知となつている。しかしながら、重合時における媒体については、その殆んどがモノマーであるフェノール類およびポリマーであるポリフェニレンエーテルのいずれをも溶解するものを用いている。また、生成ポリマーの後処理方法についても、ポリマーを溶解しない溶剤中に重合液を投入して沈澱を生成せしめ、副生成物、触媒などを沈澱によつて除去するという一般的に記述がなされているのが殆んどであつた。

特公昭36-18692によれば、触媒として用いる第1銅塩の溶媒としては、過剰量の第3級アミン類を用いるのが好ましく、反応成分たるフェノールの総てを完全に溶解させるため、または反応生成物用の溶媒として役立たせるためには、アルコール、ケトン、炭化水素、クロロハイドロカーボン、ニトロハイドロカーボン、エーテル、エステル、アミド、混合エーテル-エステル、スルフォキサイド等の如き溶剤も使用しうることが述べられており、実施例中においてn-プロパノール中での重合では、反応により生成する水の除去を行わない為にいくつかの沈澱がみられたことが記述されている。特公昭44-27754によれば、重合の媒体として用いる有機溶剤に溶解する以上の量のエチレングリコールを重合系中に加えておくことにより、重合反応中に生成する水、キノンなどの副生成物、および重合用触媒が、ポリマー溶液側から除去されてエチレングリコールに移る為、ポリマー溶液を通常の方法によつて後処理するだけでも、純度の高いポリマーが得られると記載されている。特公昭44-28513は、重合用触媒の共触媒として、アルコール類が有効であることを述べているものであるが、共触媒成分であるアルコールを重合系の媒体として使用する場合には、ポリマーは生成するに従つて沈

3

添してくると記載されている。一方、特公昭44-28513の実施例中の記載によれば、トルエンを媒体とし、共触媒としてのアルコール、即ちエタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールをトルエンに対して25%程度用いた重合においてはポリマーが沈澱となるか否かは記されていないが、いずれの場合もトルエンに対して約4倍量のメタノール中に重合液を投入してポリマーを沈澱せしめることは記述されている。

本発明者らは、ポリフエニレンエーテルの工業的製造に際し、経済的なプロセスを得べく鋭意研究を進めた結果、重合に際してモノマーである2,6-置換フエノールの濃度を高めると重合液の粘度が高くなりすぎること、均一重合でモノマー濃度が低いとポリマーの取出しに際して媒体類が非常に多量に必要であることなどから、モノマーと媒体の種類との組合せを制御することによつて重合の初期においてはモノマーを均一に溶解しており、末期になるとポリマーが析出してくるような系を用いると極めて実用性の高いプロセスが得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明は、2,6-置換フエノール類の酸化重合に際して、モノマーであるフエノール類は均一に溶解せしめると同時に、ポリマーである $\eta_{sp}/c$  (CHCl<sub>3</sub>中0.5%, 25℃)が0.25以上のポリフエニレンエーテルを溶解せず、実用的に使用可能な重合度のポリマーを与える媒体系を重合のはじめから用いることを特徴とするものであり、単一の媒体でこの目的に合致するものも存在するが、多くの場合は混合溶液系によつて目的が達せられる。

本発明の効果は、その最も大きなものとして、高粘性の重合体溶液を取扱う必要がなくなるという点がある。媒体中でのポリフエニレンエーテルの製造を工業的に実施する際の最大のネックである重合体溶液が高粘性になるという問題が解決されることにより、高モノマー濃度での重合が実施可能となり、この効果のもつ意味は極めて大きいものがある。第二の効果として、重合体の後処理工程の簡略化が挙げられる。重合反応液からポリマーを沈澱せしめる通常の後処理工程を全く必要とせず、スラリー状のポリマー粒子が得られる本発明の方法は、濾別、洗滌、乾燥のみからなる

4

後処理を実施すれば良いものであつて、工業的装置の簡略的簡略化を達成せしめるものである。第三の効果として、分子量の調節が可能となる場合が生まれてくることが挙げられる。一般に、ポリマーが析出してくる単一の媒体中で重合を実施する場合には、重合開始時におけるモノマー濃度によつて分子量が規定され、しかもその影響は大きくない。しかしながら、二成分ないしそれ以上の混合媒体系により、重合の進行と共にポリマーを析出させるような系で重合せしめる時は、その組合せおよび量比によつて、殆んど望み通りの分子量を有するポリフエニレンエーテルを製造することが可能となるのである。

本発明の特徴を發揮せしめる媒体およびその組み合わせは、非常に広範囲に選択することが可能であるが、工業的な意味からは、価格、回収方法の難易などの要件をも考慮しての制限が加えられることは云うまでもない。

また、本発明にいうところの、2,6-置換フエノール類は溶解するが生成するポリフエニレンエーテルは溶解しない媒体組成は、得られるポリフエニレンエーテルの分子量が実用的な範囲に入るものに限定されるべきことは云うまでもない。即ち、25℃における0.5%クロロホルム溶液中で測定した $\eta_{sp}/c$ が少くとも0.25以上、好ましくは0.35以上となるようなポリフエニレンエーテルを与えるように、重合媒体を選択することが本発明の効果を發揮せしめるために必要である。単にモノマーを溶かすポリマーの非溶液中での重合では、本発明の効果は期待できない。

単独に用いて効果をあらわす媒体としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トリメチレンジグリコール、ヘキサメチレンジグリコール、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド、メチルエチルケトン、ジメチルケトン、アセチルアセトン、ベンジルメチルケトン、ジメチルカーボネートなどがあり、混合系として組合せて使用する際には、ポリマーの溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、エチルベンゼン、メチレン、ジメチルスチレン、メチレンジクロライド、クロロホルム、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、ブromoホルム、ベンゾニトリル、フラン、チオフェン、シク

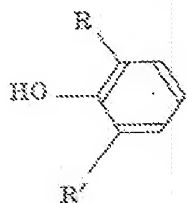
5

ロベンタノン、シクロヘキサノンなどがその例として挙げられ、ポリマーの非溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール、ベンジルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、水、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ペンタン、*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、*n*-オクタシン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トリメチレンジグリコール、ヘキサメチレンジグリコール、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセチルアセトン、ベンジルメチルケトン、ジエチルカーボネートなどのその例として挙げられる。

本発明の効果を更に発揮せしめる目的で、重合の途中において、ポリフェニレンエーテルの溶剤または非溶剤或いはそれらの混合物を重合系に追加する方法もしばしば用いられ、この方法も本発明の範囲内に含まれるものである。

本発明の媒体の選択に際して課せられるもう一つの条件は、2, 6-置換フェノール類の重合用触媒を溶解しなければならないということである。種々の媒体の組合せの中には、モノマーおよびポリマーに対する溶解性の面では充分に本発明の媒体として利用できる範囲のものであつても、触媒に対する親和性の欠如から実用に供しえないものも存在するが、これらは本発明の範囲外である。

本発明に云うところの2, 6-置換フェノール類とは、次に示す一般式で表わされるフェノール



(ここに、Rは炭素数1ないし4の直鎖状アルキル基を示し、R'はハロゲン、炭素数1ないし4のアルコキシ基、炭素数1ないし4のアルキル基を示す。)であり、それらの例としては、2, 6-ジメチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、

6

2, 6-ジエチルフェノール、2-エチル-6-*n*-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロロフェノール、2-メチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-メトキシルフェノール、2-メチル-6-*n*-プロピルフェノール、2-メチル-6-*n*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*n*-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロロフェノールなどが挙げられる。

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

#### 実施例 1

1.3kgの2, 6-ジメチルフェノールと0.6kgのピリジンと20gの硫酸第一銅とを、1.5kgのメタノールおよび3.5kgのトルエンより成る媒体中に溶解し、攪拌しながら酸素ガスを5ℓ/minの速度で通じて酸化重合せしめた。約30分後からポリマーが粒子状に沈殿として析出してきた。5時間反応を続けた後、析出した沈殿を濾取し、塩酸を含むメタノールおよびメタノールで洗浄、乾燥して、ポリ(2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル)を96%の収率で得た。得られたポリマーの $\eta_{sp}/c$ は0.56であつた(粘度は25℃における0.5%クロロホルム溶液中で測定したものである。以下同じ)。

#### 実施例 2

媒体として、3kgの*n*-プロパノールおよび2kgのトルエンより成る混合物を用いて実施例1を繰返した。沈殿の生成は約15時間後から始まり、その他は実施例1と同様の挙動を示した。 $\eta_{sp}/c$ が0.44のポリ(2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル)が94%の収率で得られた。

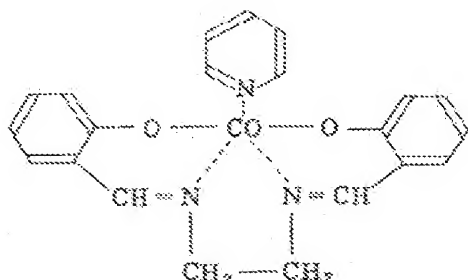
#### 実施例 3

1.4kgの2-メチル-6-エチルフェノールと5kgのジメチルホルムアミドと40gの塩化第一銅と0.5kgのトリ(*n*-ブチル)アミンとの混合物を激しく攪拌しながら、酸素ガスを7ℓ/min速度で通じた。3時間後からポリマーの析出が徐々にはじまり、系の粘度の上昇は殆んど認められなかつた。15時間で反応をやめ、析出した沈殿を濾取し、少量の塩酸を含むメタノールおよびメタノールで順次洗浄し、乾燥して、95%の収率で、ポリ(2-メチル-6-エチルフェニレン-

1,4-エーテル)を得た。このポリマーの  $\eta_{sp}/c$  は0.73であつた。

#### 実施例 4

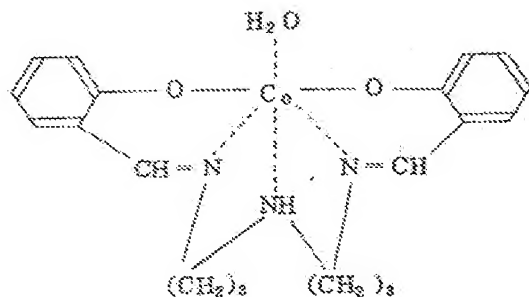
次式に示すコバルトキレート10g



塩化コバルト5gと1.0kgの2,6-ジメチルフェノールとを2.0kgのエチルベンゼンと2.0kgの  
エタノールとより成る媒体中に溶解し、攪拌しながら酸素ガスを3ℓ/minの速度で通じて酸化重合  
を行なつた。約2時間後からポリマーが析出しはじめた。4時間で反応をやめ、析出した沈澱を濾  
取し、少量の塩酸を含むメタノールおよび水で洗  
浄後、乾燥した。 $\eta_{sp}/c$ が1.20のポリ(2,  
6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)が  
98%の収率で得られた。

#### 実施例 5

3kgのベンゼンと2kgのn-ヘキサンとより成  
る媒体中に、次式に示すコバルトキレート15g



塩化第二鉄5g、および1.4kgの2,6-ジメチル  
フェノールを溶解し、激しく攪拌しながら酸素  
ガスを5ℓ/minの速度で通じ、酸化重合を行なつ  
た。30分ぐらい後から沈澱が析出しはじめ、重  
合液の粘度上昇は殆んど認められなかつた。1時  
間で重合液を濾別し、濾取した沈澱をメタノール  
で洗浄後乾燥すると、 $\eta_{sp}/c$ が0.66のポリ  
(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エー  
テル)が96%の収率で得られた。

#### 実施例 6

2,6-ジエチルフェノールの代りに、2-メ  
チル-6-クロルフェノールを1.5kg用いて、実  
施例5を繰返した。重合がやや遅く、重合時間3  
5時間でポリ(2-メチル-6-クロルフェニレン  
-1,4-エーテル)の収率は92%であつた。  
このポリマーの $\eta_{sp}/c$ は0.49であつた。

以下の実施例は、分子量の調節が可能であるこ  
とを示すものである。

#### 10 実施例 7

1.2kgの2,6-ジメチルフェノールと0.6kg  
のピリジンと15gの塩化第一銅とを1.5kgのn  
-ブタノールおよび3.5kgのトルエンより成る媒  
体中に溶解し、攪拌しながら酸素ガスを5ℓ/min  
の速度で通じて酸化重合せしめた。反応液の粘度  
上昇は殆んど認められず、約50分後から沈澱が  
生成しはじめた。重合時間2時間で、生成した沈  
澱を濾取し、塩酸を含むメタノールおよびメタノ  
ールで順次洗浄し、乾燥した。得られたポリ(2,  
6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)の  
 $\eta_{sp}/c$ は0.84、収率は95%であつた。重合  
時間を3時間、4時間、5時間と変化させたもの  
について、ポリマーの収率および $\eta_{sp}/c$ が一定  
のまま変化しないことが確認され、本実施例組成  
の媒体中での重合は2時間で完了していることが  
わかつた。

#### 実施例 8~10

媒体の組成を、2.5kgのn-ブタノールと2.5  
kgのトルエン(実施例8)、3.5kgのn-ブタノ  
ールと1.5kgのトルエン(実施例9)、4.5kgの  
n-ブタノールと0.5kgのトルエン(実施例10)  
と変え、実施例7に準じて酸化重合および後処理  
を行なつた。得られたポリマーの収率および  
 $\eta_{sp}/c$ は、それぞれ95%、0.58;95%、0.41;  
93%、0.30であつた。これらの例では、いず  
れも重合系の粘度上昇は認められず、ポリマーは  
沈澱として析出してきた。また、いずれの場合に  
ついては重合時間が2時間以上になつても、ポリ  
マーの収率、 $\eta_{sp}/c$ が変化しないことを確認し  
た。

#### 比較例 1

媒体として5.0kgのn-ブタノールを用いて、  
実施例7を繰返した。重合系の挙動は実施例7と  
同様であつたが、得られたポリマーの $\eta_{sp}/c$ は、

9

0.24であつた。収率は91%。

#### 比較例 2

媒体の組成を0.75kgのn-ブタノールと4.25kgのトルエンとして、実施例7を繰返した。重合液の粘度は上昇を続け、ポリマーの沈殿は全く生成してこない。反応時間2時間において、重合液の一部をとつて4倍量のメタノール(少量の塩酸を含む)中に注いでポリマーを沈澱せしめ、洗浄乾燥すると89%の収率でポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)が得られ10た。このポリマーの $\eta_{sp}/c$ は1.19であつた。更に重合時間3時間、5時間において重合液を同様に処理すると、ポリマーの収率および $\eta_{sp}/c$ は、それぞれ90%、1.22:90%、1.37であつた。均一系ではポリマーの分子量は上昇を続15けており、同時に重合系の粘度も極めて高くなる。

#### 比較例 3

媒体として5.0kgのトリエンを用いて、実施例7を繰返した。重合液の粘度は上昇を続け、沈殿は全く生成してこない。反応時間2時間において、20比較例2と同様の処理をすると86%の収率で、 $\eta_{sp}/c$ が0.55のポリマーが得られた。3時間、5時間での収率、 $\eta_{sp}/c$ は、それぞれ87%、0.68:88%、0.86であり、この場合も比較例2と同様分子量が上昇し続けていることが確か25

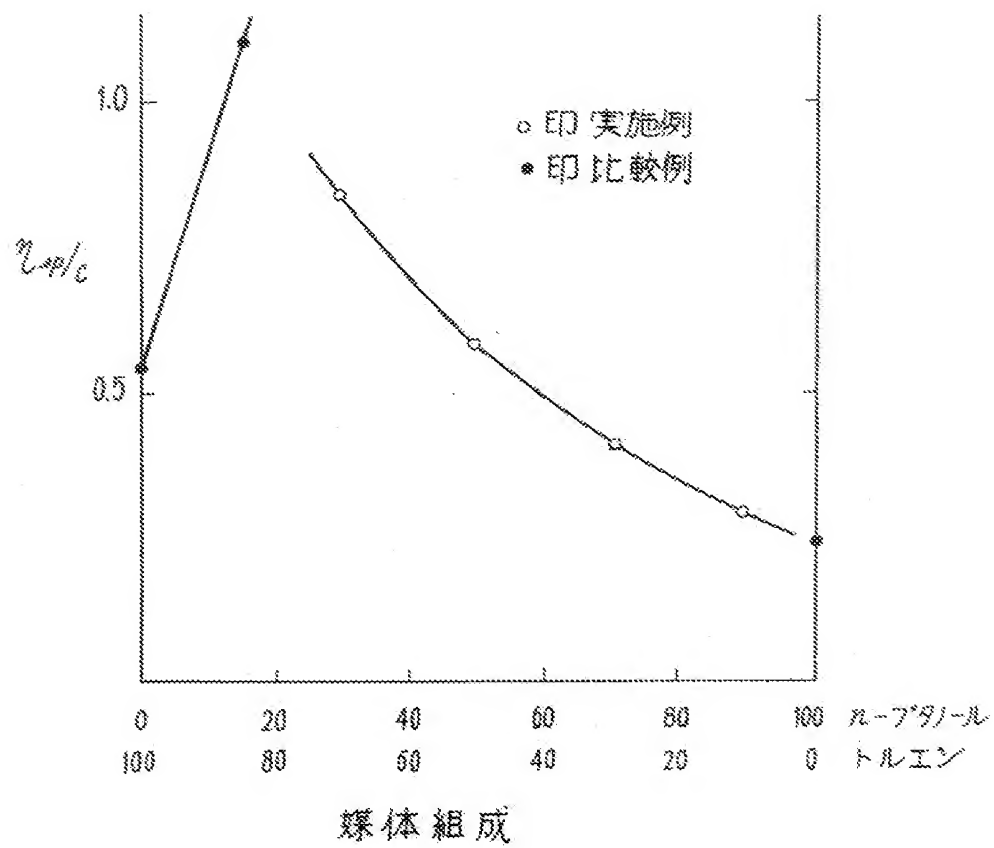
10

められた。

実施例7~11および比較例1~3のポリマーについて、重合に用いた媒体の組成と得られたポリマーの $\eta_{sp}/c$ とをプロットしたのが図面の曲線である。生成するポリマーが均一に媒体中に溶解している比較例2、3の場合には、非溶媒の増加と共に著しく分子量が大きくなることが示されており、一方実施例にみられるような、沈澱として生成し時間が経つても分子量が変化しなくなっているポリマーについては、媒体組成と $\eta_{sp}/c$ との間におだやかな曲線関係があつて、分子量調節が重合媒体組成によつて可能であることをはつきりと示している。

#### 特許請求の範囲

1 媒体中で、2,6-置換フェノール類を、触媒の存在下、酸素ガスを含む気体により酸化重合せしめてポリフェニレンエーテルを製造するに際し、媒体として、2,6-置換フェノール類は溶解するが、酸化重合で得られる $\eta_{sp}/c$ ( $\text{CHCl}_3$ 中0.5%、25℃)が0.25以上のポリフェニレンエーテルは溶解しない様な、単一物質或いは二種又はそれ以上の混合物よりなる液体を用いることを特徴とする2,6-置換フェノールの重合方法。



2/5/1  
DIALOG(R) File 350:Derwent WPIX  
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0000426427

WPI ACC NO: 1971-770355/197149

Granular polyphenylene oxide blends - with better processability - for mouldings in electrical, electronics and automobile inds

Patent Assignee: ASAHI-DOW LTD (ASAH)

Patent Family (14 patents, 6 countries)

| Patent Number | Kind | Date     | Application Number | Kind | Date     | Update |   |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|---|
| DE 2126434    | A    | 00000000 | DE 2126434         | A    | 19710527 | 197149 | B |
| NL 197107328  | A    | 00000000 |                    |      |          | 197150 | E |
| FR 2100690    | A    | 00000000 |                    |      |          | 197226 | E |
| DE 2126434    | B    | 00000000 | DE 2126434         | A    | 19710527 | 197331 | E |
| US 3781382    | A    | 00000000 |                    |      |          | 197401 | E |
| US 3789054    | A    | 19740129 |                    |      |          | 197406 | E |
| GB 1347134    | A    | 19740220 |                    |      |          | 197408 | E |
| GB 1347135    | A    | 19740220 |                    |      |          | 197408 | E |
| JP 1974011469 | B    | 19740316 |                    |      |          | 197415 | E |
| JP 1974026318 | B    | 19740708 |                    |      |          | 197431 | E |
| JP 1974028919 | B    | 19740730 |                    |      |          | 197434 | E |
| NL 197509422  | A    | 19751128 |                    |      |          | 197551 | E |
| NL 147451     | B    | 19751015 |                    |      |          | 197552 | E |
| NL 155037     | B    | 19771115 |                    |      |          | 197749 | E |

Priority Applications (no., kind, date): DE 2126434 A 19710527; JP 197078220 A 19700908; JP 197044814 A 19700527; JP 1970108107 A 19701208

Alerting Abstract DE A

Moulding composition is based on polyphenylene oxide (PPO) with particle size 5 - 500 mu and opt. contains polymer of aromatic vinyl cpd. (e.g. styrene).

Processability is improved when particle size is within stated range and after-treatment of polymer simplified.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: GRANULE; POLYPHENYLENE; OXIDE; BLEND; PROCESS; MOULD; ELECTRIC; ELECTRONIC; AUTOMOBILE

Class Codes

(Additional/Secondary): C08G-023/18, C08G-065/44

File Segment: CPI

DWPI Class: A25

Manual Codes (CPI/A-M): A04-C01; A05-H07; A07-A04

?